

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-256406

(43)Date of publication of application : 11.09.2002

(51)Int.Cl.

C23C 2/06
C23C 2/26

(21)Application number : 2001-061719

(71)Applicant : NKK CORP.

(22)Date of filing : 06.03.2001

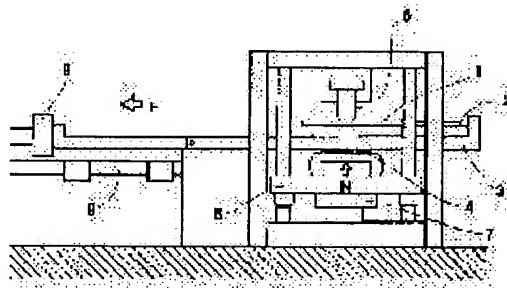
(72)Inventor : TAIRA SHOICHIRO
SUGIMOTO YOSHIHARU
INAGAKI JUNICHI
YAMASHITA MASAACKI
NAGOSHI MASAYASU
SATO KAORU

(54) GALVANNEALED STEEL SHEET

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a galvanized steel sheet superior in a sliding property on press-forming.

SOLUTION: The galvanized steel sheet has a flat part on the plated surface, and has an oxide layer including Zn and S on the surface of the flat part, of which the thickness is 10 nm or thicker. The oxide layer including the above Zn and S has S content in a range of 0.005-10% by atom.%. The surface plated with an iron - zinc alloy has an area factor of 20-80% for the above flat part.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of

rejection]

[Kind of final disposal of application other than
the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

PAT-NO: JP02002256406A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2002256406 A

TITLE: GALVANNEALED STEEL SHEET

PUBN-DATE: September 11, 2002

INVENTOR-INFORMATION:

| NAME | COUNTRY |
|---------------------|---------|
| TAIRA, SHOICHIRO | N/A |
| SUGIMOTO, YOSHIHARU | N/A |
| INAGAKI, JUNICHI | N/A |
| YAMASHITA, MASAOKI | N/A |
| NAGOSHI, MASAYASU | N/A |
| SATO, KAORU | N/A |

ASSIGNEE-INFORMATION:

| NAME | COUNTRY |
|----------|---------|
| NKK CORP | N/A |

APPL-NO: JP2001061719

APPL-DATE: March 6, 2001

INT-CL (IPC): C23C002/06, C23C002/26

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a galvanized steel sheet superior in a sliding property on press-forming.

SOLUTION: The galvanized steel sheet has a flat part on the plated surface, and has an oxide layer including Zn and S on the surface of the flat part, of which the thickness is 10 nm or thicker. The oxide layer including the above Zn and S has S content in a range of 0.005-10% by atom.%. The surface plated with an iron - zinc alloy has an area factor of 20-80% for the above flat part.

COPYRIGHT: (C)2002,JPO

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet which it has a flat part on a plating front face, and the oxide layer which contains Zn and S in the surface of the flat part is formed, and is characterized by the thickness being 10nm or more.

[Claim 2] The alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet according to claim 1 with which the content of S in an oxide layer including Above Zn and S is characterized by being in 0.005 - 10% of range at at%.

[Claim 3] Claim 1 characterized by the rate of area of said flat part in an iron-zinc alloy plating front face being 20 - 80%, and an alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet according to claim 2.

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet excellent in the sliding nature at the time of press forming.

[0002]

[Description of the Prior Art] Since an alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet is excellent in weldability and paintwork as compared with a galvanized steel sheet, it is widely used in the extensive field focusing on the automobile car-body application. Press forming is performed to the alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet in such an application, and use is presented with it. However, an alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet has the fault that press-forming nature is inferior compared with cold rolled sheet steel. It is because this has the large sliding friction of the alloying hot-dipping steel plate in press metal mold compared with cold rolled sheet steel. That is, an alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet stops being able to flow into press metal mold easily due to a part with the large sliding friction in metal mold and a bead, and fracture of a steel plate tends to take place.

[0003] An alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet makes a Fe-Zn alloy phase form, when heat-treatment is performed and the alloying reaction which Fe in a steel plate and Zn in a plating layer diffuse arises, after giving a galvanization to a steel plate. This Fe-Zn alloy phase is a coat which consists of gamma phase, a delta plane 1, and a zeta phase, and it usually has the inclination to be the order of a gamma phase -> delta plane 1 -> zeta phase, and for a degree of hardness and the melting point to fall as Fe concentration becomes low. For this reason, the coat of the quantity Fe concentration to which it is a high degree of hardness, and the melting point is high and adhesion cannot happen from a viewpoint of sliding nature easily is effective, and the alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet which thinks press-forming nature as important is manufactured by slight height in the average Fe concentration in a coat.

[0004] However, in the coat of high Fe concentration, it has the phenomenon of exfoliating from an interface at the time of processing, and the problem which the so-called powdering tends to produce that gamma phase hard [to a plating-steel plate interface] and weak against it is easy to be formed. For this reason, since it is compatible in sliding nature and powdering-proof nature as shown in JP, 1-319661, A, the approach of giving the second layer by technique, such as electroplating, is taken in the hard Fe-Zn alloy at the upper layer.

[0005] If it considers as the approach of raising the press-forming nature at the time of zinc system plating steel plate use, the approach of applying a hyperviscous lubricating oil is used widely. However, by this approach, the paint defect by poor cleaning occurs in a painting process for the high viscosity of a lubricating oil, and there are problems, like the press engine performance becomes unstable with the oil piece at the time of a press. Therefore, it is requested strongly that own press-forming nature of alloying hot dip zincing should be improved.

[0006] As an approach of solving the above-mentioned problem, the technique which is made to form in the front face of a zinc system plating steel plate the oxide film which makes ZnO a subject by

performing electrolysis processing, immersion processing, spreading oxidation treatment, or heat-treatment, and raises weldability or workability is indicated to JP,53-60332,A and JP,2-190483,A.

[0007] By immersing a plating steel plate in the water solution of pH 2-6 including sodium phosphate 5 - 60 g/l, performing electrolysis processing on the front face of a zinc system plating steel plate, or applying the above-mentioned water solution to it, JP,4-88196,A forms the oxide film which made P oxide the subject, and is indicating the technique which raises press-forming nature and chemical conversion nature.

[0008] JP,3-191093,A is indicating the technique which raises press-forming nature and chemical conversion nature by making nickel oxide generate on the front face of a zinc system plating steel plate by electrolysis processing, immersion processing, spreading processing, spreading oxidation treatment, or heat-treatment.

[0009]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, when the above-mentioned advanced technology is applied to an alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet, it is stabilized and the improvement effect of press-forming nature cannot be acquired. As a result of this invention persons' performing examination detailed about the cause, it found that it was the cause that that surface reactivity is inferior in an alloying hot-dipping steel plate when aluminum oxide exists and surface irregularity are large. That is, when the advanced technology is applied to an alloying hot-dipping steel plate, since surface reactivity is low, even if it performs electrolysis processing, immersion processing, spreading oxidation treatment, heat-treatment, etc., it is difficult to form a predetermined coat in a front face, and thickness will become thin in a reactant low part, i.e., a part with many amounts of aluminum oxides. Moreover, although it becomes surface heights to contact press metal mold and directly at the time of press molding since surface irregularity is large, the sliding friction in the contact section of the thin part and the metal mold of thickness becomes large among heights, and the improvement effect of press-forming nature is not fully acquired.

[0010] This invention improves the above-mentioned trouble and aims at offering the alloying hot-dipping steel plate excellent in the sliding nature at the time of press forming.

[0011]

[Means for Solving the Problem] That the above-mentioned technical problem should be solved, as a result of repeating research wholeheartedly, this invention persons are controlling the oxide layer thickness of the flat part surface which exists in an alloying hot-dipping steel plate front face, and did the knowledge of the press-forming nature which stabilized and was excellent being obtained.

[0012] The above-mentioned flat part of an alloying hot-dip-zinc-coated-carbon-steel-sheet front face exists as heights as compared with a perimeter. It is stabilized and actually contacting press metal mold at the time of press forming can improve press-forming nature, if the sliding friction in this flat part is made small, since this flat part serves as a subject. In order to make small the sliding friction in this flat part, it is effective to prevent the adhesion of a plating layer and metal mold, and, for that purpose, it is effective to form a hard and high-melting coat in the front face of a plating layer. As a result of advancing examination from this viewpoint, it found out that it was effective to control the oxide layer thickness of a flat part surface.

[0013] This invention is made based on the above knowledge, it has a flat part on a plating front face, the oxide layer which contains Zn and S in the surface of the flat part is formed, and the 1st invention offers the alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet characterized by the thickness being 10nm or more.

[0014] The 2nd invention offers the alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet with which the content of S in an oxide layer including Above Zn and S is characterized by being in 0.005 - 10% of range at at% in the 1st invention.

[0015] The 3rd invention offers the alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet characterized by the rate of area of said flat part in an iron-zinc alloy plating front face being 20 - 80% in the 1st invention and the 2nd invention.

[0016]

[Embodiment of the Invention] Although it heats further and alloying processing is performed in the case of manufacture of an alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet after giving hot dip zincing to a steel plate, irregularity exists in an alloying hot-dip-zinc-coated-carbon-steel-sheet front face according to the reactant difference of the steel plate-plating interface at the time of this alloying processing. However, after alloying processing, temper rolling is performed for quality-of-the-material reservation, a plating front face is graduated and irregularity is usually eased by contact on the roll at the time of this temper rolling. Therefore, at the time of press molding, the force required for metal mold to crush the heights on the front face of plating can decline, and a sliding property can be raised.

[0017] Since the flat part of an alloying hot-dip-zinc-coated-carbon-steel-sheet front face is a part which metal mold contacts directly at the time of press forming, as for it, it is important for improvement in sliding nature that hard [which prevents adhesion with metal mold], and the high-melting matter exist. In order for a surface to serve as delta plane 1 completely although it is effective for improvement in sliding nature if it is the coat of delta1 single phase which does not contain zeta phase in a surface at this point, alloying processing must be performed so that Fe concentration in a coat may become high, consequently gamma phase weak against a plating-steel plate interface hard generates thickly, and in case it is press forming, there is a problem which is easy to produce powdering. On the other hand, in order to prevent powdering, when alloying processing to which gamma phase becomes thin is performed, zeta phase remains on a surface and there is a problem inferior to sliding nature.

[0018] Although especially Fe concentration and aluminum concentration of a plating coat of the alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet used by this invention are not specified from this viewpoint, the structure which mainly consists of a delta plane 1 and contains zeta phase further as a plating layer is ideal.

[0019] At the time of actual press forming, a surface oxide is worn out, and since it is shaved off, when the touch area of metal mold and a work material is large, existence of an oxide film thick enough is required [it is effective in improvement in a sliding property to make an oxide layer exist in a surface on the other hand, in order that an oxide layer may prevent adhesion with metal mold also by the coat in which zeta phase remains, but] for it. The oxide layer which contains Zn and S from this viewpoint is effective. Although it is not clear about this cause, it can think as follows. Usually, in case Zn system oxide layer is generated on a galvanized steel sheet front face, the growth rate of an oxide is slow and processing cost, such as having long duration, although a certain necessary oxide-film thickness is obtained, is high. On the other hand, when S is included in an oxide film, it is effective in this S promoting oxide growth in a plating front face, a thick oxide layer can be formed in a short time, finally the oxide layer containing thick Zn and S is formed in a plating front face, and it is thought that it contributes to improvement in sliding nature. That is, when S which exists in an oxide film commits a kind of catalyst, it is thought that a thick oxide film can be formed in a plating surface.

[0020] Moreover, the coat which does not contain zeta phase is advantageous to a front face at the point which can give a thick oxide film easily as compared with the coat in which zeta phase remains. Although it is not clear about this cause, as compared with delta plane 1, it is possible that it is difficult to form many oxide layers of aluminum in the surface after alloying processing, and to activate a front face before oxidation treatment since zeta phase has few amounts of dissolution of alloy Al-rich aluminum.

[0021] Although it is obtained by making the acidic solution containing sulfate ion contact etc. after performing temper rolling to the alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet after alloying processing in order to make the oxide layer which contains such Zn and S in the flat part on the front face of plating form, there is no limit in the technique that the oxide layer which finally contains Zn and S in a plating surface should just be formed.

[0022] Since most remains although destroyed in part when the oxide layer is formed in the plating front face after alloying processing by heating at the time of alloying processing and flattening is carried out by approaches, such as temper rolling, Although surface reactivity is not enough, since a front face can be activated and an oxide layer thick enough can be given more by subsequent oxidation treatment in a short time by removing the oxide film which remained on the surface, it is advantageous to remove the

oxide film which remained before oxidation treatment.

[0023] Here, about whether it is the coat to which zeta phase remains on a surface, it can judge from the photograph which photoed the SEM image on an X diffraction or the front face of plating. That is, if it is the coat in which zeta phase remains out of the X diffraction peak on the front face of plating with [although the background value was lengthened, respectively from the peak intensity to $d = 1.900\text{\AA}$ (zeta phase) and $d = 1.990\text{\AA}$ (delta phase) / a ratio (zeta/delta)] 0.2 [or more], and less than 0.2, it can be regarded as the coat in which zeta phase does not remain. Moreover, it can be considered from the SEM image on the front face of plating that the coat of zeta phase to the whole photograph in which zeta phase remains 10% or more of thing comparatively (rate of area), and less than 10% of thing are the coats in which zeta phase does not remain by making into zeta phase that whose configuration is a columnar crystal. In addition, since it is difficult to judge from a configuration when the part crushed by pressure regulation etc. exists in a plating front face, suppose such a part that the rate of area is calculated by excepting beforehand.

[0024] Although the alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet in which good sliding nature is shown by setting oxide layer thickness in the flat part of a plating surface to 10nm or more is obtained, it is more effective if oxide layer thickness is set to 20nm or more. This is for remaining, even when a surface oxide layer is worn out, and not causing the fall of sliding nature in press-forming processing to which the touch area of metal mold and a workpiece becomes large. Moreover, the content of S in the oxide layer containing Zn and S needs to be in 0.005 - 10% of range at at%. This is because it is [that corrosion tends to advance] inferior to corrosion resistance, although the oxide layer thick enough is formed, if the improvement effect of sliding nature is small and exceeds 10% conversely, since the work as a catalysis for the oxide layer growth of S by the content of S being less than 0.005% is not enough, it has long duration in generation of an oxide layer as a result and thickness of an oxide film cannot be thickened. On the other hand, since it will become difficult for surface reactivity to fall extremely and to form a chemical conversion coat if it exceeds 200nm although especially the upper limit of said oxide layer thickness is not established, it is desirable to be referred to as 200nm or less.

[0025] In addition, it can ask for the thickness of the oxide layer on the front face of a flat part with the Auger electron spectroscopy (AES) combined with Ar ion sputtering. In this approach, after carrying out a spatter by the given thickness, a presentation in that depth can be searched for by relative sensibility factor amendment from the spectral intensity of each element of the measuring object. After the content of O resulting from an oxide or a hydroxide serves as maximum in a certain depth (this may be the maximum surface), it decreases and becomes fixed. The content of O makes the thickness of an oxide the depth used as one half of the sums of maximum and constant value in a location deeper than maximum. Moreover, by performing same measurement using X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), it asks for S concentration profile in the depth direction, and let the value from which S concentration serves as max to the depth equivalent to oxide layer thickness be S content in an oxide layer.

[0026] Here, as for the rate of area of the flat part in a plating front face, considering as 20 - 80% is desirable. At less than 20%, since a touch area with the metal mold in the part (crevice) except a flat part becomes large and the rate of area of the flat part which can control oxide thickness certainly among the area which actually contacts metal mold becomes small, the improvement effect of press-forming nature becomes small. Moreover, the part except a flat part has the role which holds a press oil at the time of press molding. Therefore, if the rate of area of the part except a flat part becomes less than 20%, at the time of press forming, it will lifting-come to be easy of an oil piece, and the improvement effect of press-forming nature will become small (if the rate of area of a flat part exceeds 80%).

[0027] In addition, the flat part on the front face of plating is easily identifiable by observing a front face with an optical microscope or a scanning electron microscope. It can ask for the rate of area of the flat part in a plating front face by carrying out image analysis of the above-mentioned microphotography.

[0028] Although it is required to be related for manufacturing the alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet concerning this invention, and to add aluminum during a plating bath, especially alloying element components other than aluminum are not limited. That is, even if Pb, Sb, Si, Sn, Mg, Mn, nickel, Ti, Li, Cu, etc. are contained or added other than aluminum, the effectiveness of this invention is

not spoiled.

[0029] Moreover, even if P, N, B, Cl, Na, Mn, calcium, Mg, Ba, Sr, Si, etc. are incorporated in an oxide layer by containing an impurity in the processing liquid used for oxidation treatment etc., the effectiveness of this invention is not spoiled.

[0030]

[Example] Next, an example explains this invention to a detail further.

(Example 1) On cold rolled sheet steel of 0.8mm of board thickness, the alloying hot-dip-zincing coat of a conventional method was formed, and temper rolling was performed further. In this case, the rate of flat part area in a front face was changed by changing the surface rate of zeta phase ratio by changing alloying conditions, and changing the pressing-down load of temper rolling. Then, processing in which the oxide layer which contains Zn and S in the surface of a flat part is made to form was performed by being immersed in 50 degrees C and the sulfuric-acid acidic solution of pH2.0, and rinsing. Moreover, before the above-mentioned processing, it was immersed in the sodium-hydroxide water solution of pH12, and the oxide layer generated with heating at the time of alloying processing was removed.

[0031] Subsequently, measurement and the press formability test of S content in Fe content in a plating coat, a zeta/delta value, the rate of zeta phase area, the rate of flat part area, oxide layer thickness, and an oxide layer were performed about the test specimen produced by the above-mentioned approach. Measurement of the oxide layer thickness of a flat part and S content in an oxide layer and a press formability test were performed as follows.

[0032] (1) After measuring the content (at%) of each element of a flat part with the thickness of an oxide layer, and S content measurement Auger electron spectroscopy (AES) and carrying out Ar sputtering to the predetermined depth succeedingly, presentation distribution of each element of the depth direction was measured by measuring content of each element in a plating coat by AES, and repeating this. After the content of O resulting from an oxide and a hydroxide serves as max in a certain depth, it decreases and becomes fixed. The content of O made the thickness of an oxide the depth used as one half of the sums of maximum and constant value in the location deeper than maximum. In addition, Ar sputtering for 30 seconds was performed as conditioning, and the contamination layer on the front face of a test specimen was removed.

[0033] Moreover, by performing same measurement using X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), it asked for S concentration profile in the depth direction, and the value from which S concentration serves as max to the depth equivalent to oxide layer thickness was made into S content in an oxide layer.

[0034] (2) Press-forming nature evaluation trial (coefficient-of-friction measurement trial)

In order to evaluate press-forming nature, it is the following, and coefficient of friction of each test specimen was made and measured.

[0035] Drawing 1 is the outline front view showing a coefficient-of-friction measuring device. As shown in this drawing, the coefficient-of-friction test sample 1 extracted from the test specimen is fixed to the sample base 2, and the sample base 2 is being fixed to the top face of the slide table 3 in which horizontal migration is possible. The slide table susceptor 5 which has the roller 4 which touched this and which can be moved up and down is formed in the inferior surface of tongue of a slide table 3, and the 1st load cell 7 for measuring the load N with ** to the coefficient-of-friction test sample 1 by the bead 6 is attached in the slide table susceptor 5 by pushing up this. The 2nd load cell 8 for measuring the sliding drag force F for moving a slide table 3 horizontally in the condition of having made the above-mentioned pressing force acting is attached in one edge of a slide table 3. in addition -- as a lubricating oil -- the Nihon Parkerizing Co., Ltd. make -- it examined by applying NOx last 550HN to the front face of a sample 1.

[0036] Drawing 2 and 3 are the outline perspective views showing the configuration and dimension of the used bead. The inferior surface of tongue of a bead 6 slides in the condition of having been pushed against the front face of a sample 1. The bead inferior surface of tongue where the lower part of width of face of 10mm, sliding direction die length of 12mm of a sample, and the sliding direction both ends consists of curved surfaces of curvature 4.5mmR, and, as for the configuration of the bead 6 shown in drawing 2, a sample is forced has a flat surface with a width of face [of 10mm], and a sliding direction

die length of 3mm. The bead inferior surface of tongue where the lower part of width of face of 10mm, sliding direction die length of 69mm of a sample, and the sliding direction both ends consists of curved surfaces of curvature 4.5mmR, and, as for the configuration of the bead 6 shown in drawing 3, a sample is forced has a flat surface with a width of face [of 10mm], and a sliding direction die length of 60mm. The coefficient-of-friction measurement trial went by two conditions shown below.

(Conditions 1) It considered as forcing load N:400kgf and drawing rate (horizontal migration rate of slide table 3):100 cm/min of a sample using the bead shown in drawing 2.

(Conditions 2) It considered as forcing load N:400kgf and drawing rate (horizontal migration rate of slide table 3):20 cm/min of a sample using the bead shown in drawing 3. The coefficient of friction μ between a test specimen and a bead was computed by formula: $\mu = F/N$.

[0037] A test result is shown in Table 1.

[0038]

[Table 1]

| 試験材 No. | めっき付着量 (g/m^2) | めっき層中 Fe濃度(mass%) | α/δ | と面積率 (%) | 平坦部の 面積率(%) | 平坦部の 酸化膜厚(nm) | 酸化物表層 S含有量(ats%) | 摩擦係数 | | 備考 |
|------------|-----------------------|----------------------|-----------------|-------------|----------------|------------------|---------------------|-------|-------|--------|
| | | | | | | | | 条件1 | 条件2 | |
| 1 | 59.1 | 8.5 | 0.271 | 23.1 | 65 | 8.5 | 0.009 | 0.187 | 0.254 | 比較例1 |
| 2 | 54.4 | 8.7 | 0.272 | 16.1 | 29 | 9.3 | 0.045 | 0.177 | 0.232 | 比較例2 |
| 3 | 57.5 | 9.5 | 0.212 | 25.2 | 14 | 12.8 | 0.031 | 0.161 | 0.263 | 比較例3 |
| 4 | 57.3 | 9.7 | 0.286 | 17.7 | 9 | 14.5 | 0.015 | 0.158 | 0.241 | 本発明例1 |
| 5 | 57.0 | 9.4 | 0.297 | 10.9 | 85 | 14.3 | 0.022 | 0.160 | 0.235 | 本発明例2 |
| 6 | 63.3 | 9.5 | 0.258 | 10.8 | 91 | 15.1 | 0.011 | 0.163 | 0.241 | 本発明例3 |
| 7 | 57.8 | 9.0 | 0.360 | 12.5 | 86 | 16.3 | 0.001 | 0.148 | 0.221 | 本発明例4 |
| 8 | 59.5 | 9.0 | 0.493 | 16.2 | 31 | 14.3 | 0.003 | 0.151 | 0.220 | 本発明例5 |
| 9 | 60.5 | 9.4 | 0.234 | 17.1 | 63 | 15.1 | 0.018 | 0.134 | 0.228 | 本発明例6 |
| 10 | 61.7 | 9.5 | 0.487 | 17.2 | 42 | 18.3 | 0.016 | 0.137 | 0.224 | 本発明例7 |
| 11 | 64.8 | 9.1 | 0.300 | 11.2 | 57 | 17.9 | 0.034 | 0.135 | 0.221 | 本発明例8 |
| 12 | 61.8 | 9.5 | 0.208 | 18.6 | 55 | 22.8 | 0.057 | 0.126 | 0.189 | 本発明例9 |
| 13 | 59.1 | 8.5 | 0.262 | 19.7 | 70 | 27.3 | 0.081 | 0.124 | 0.169 | 本発明例10 |
| 14 | 54.4 | 8.7 | 0.209 | 15.8 | 45 | 36.0 | 0.145 | 0.125 | 0.193 | 本発明例11 |
| 15 | 63.5 | 9.1 | 0.208 | 26.0 | 62 | 31.8 | 0.103 | 0.125 | 0.184 | 本発明例12 |
| 16 | 60.0 | 9.5 | 0.225 | 39.3 | 41 | 41.5 | 0.841 | 0.122 | 0.192 | 本発明例13 |
| 17 | 48.7 | 9.5 | 0.231 | 13.4 | 60 | 47.6 | 1.063 | 0.122 | 0.175 | 本発明例14 |
| 18 | 49.0 | 9.5 | 0.331 | 38.7 | 48 | 52.1 | 3.624 | 0.126 | 0.168 | 本発明例15 |
| 19 | 47.7 | 8.8 | 0.261 | 20.0 | 42 | 53.8 | 5.621 | 0.125 | 0.166 | 本発明例16 |
| 20 | 54.9 | 8.0 | 0.352 | 10.8 | | | | | | 本発明例17 |

[0039] As shown in Table 1, when surface oxide-film thickness and S content, and the surface rate of flat part area are in this invention within the limits (examples 7-17 of this invention) The zeta/delta value and the rate of zeta phase area were high, also by the coat to which zeta phase remains on a surface clearly, all of coefficient of friction of conditions 1 are very low values, when oxide-film thickness was still as thicker as 20nm or more (examples 10-17 of this invention), coefficient of friction of conditions 2 also became a low value, and it showed the still better sliding property. On the other hand, the example of a comparison (examples 1-3 of a comparison) for which surface oxide-film thickness separates from this invention range showed the value with any high coefficient of friction, and the sliding property fell.

[0040] On the other hand, although coefficient of friction of conditions 1 fell slightly when the rate of flat part area separated from this invention within the limits (examples 1-4 of this invention) even if surface oxide-film thickness was contained in this invention within the limits, coefficient of friction of conditions 2 did not fall at all, but there was no improvement effect of a sliding property. Moreover, when S content in an oxide layer separated from this invention within the limits (examples 5 and 6 of this invention), although the improvement of sliding nature was found, as compared with the examples 7-17 of this invention, the improvement effect was small.

[0041] (Example 2) On cold rolled sheet steel of 0.8mm of board thickness, the alloying hot-dip-zincing coat of a conventional method was formed, and temper rolling was performed further. In this case, the coat in which zeta phase does not exist was formed in the front face by changing alloying conditions, and the rate of flat part area in a front face was changed by changing the pressing-down load of temper rolling. Then, processing in which the oxide layer which contains Zn and S in the surface of a flat part is made to form was performed by being immersed in 50 degrees C and the sulfuric-acid acidic solution of pH2.0, and rinsing. Moreover, before the above-mentioned processing, it was immersed in the sodium-hydroxide water solution of pH12, and the oxide layer generated with heating at the time of alloying processing was removed.

[0042] Subsequently, measurement and the press formability test of S content in Fe content in a plating coat, a zeta/delta value, the rate of zeta phase area, the rate of flat part area, oxide layer thickness, and an oxide layer were performed like the example 1 about the test specimen produced by the above-mentioned approach.

[0043] A test result is shown in Table 2.

[0044]

[Table 2]

| 試験材 No. | めっき付着量 (g/m^2) | めっき層中 Fe濃度 (mass%) | ξ/δ | 平坦部の 面積率 (%) | 平坦部の 面積率(%) 調整圧なし | 平坦部の 酸化膜厚(nm) | 酸化物質量 S含有量(%) | 摩擦係数 | | 備考 |
|------------|-------------------------------------|-----------------------|--------------|--------------------|-------------------------|------------------|------------------|-------|-------|--------|
| | | | | | | | | 条件1 | 条件2 | |
| 1 | 47.6 | 9.2 | 0.121 | 1.1 | 調整圧なし | — | — | 0.183 | 0.247 | 比較例1 |
| 2 | 47.3 | 8.5 | 0.094 | 3.2 | 54 | 7.7 | 0.0069 | 0.180 | 0.242 | 比較例2 |
| 3 | 47.3 | 9.4 | 0.114 | 2.7 | 40 | 9.5 | 0.0122 | 0.177 | 0.230 | 比較例3 |
| 4 | 44.7 | 9.2 | 0.154 | 1.5 | 14 | 12.1 | 0.0096 | 0.156 | 0.235 | 本発明例1 |
| 5 | 44.9 | 10.0 | 0.086 | 3.2 | 9 | 13.7 | 0.0071 | 0.159 | 0.235 | 本発明例2 |
| 6 | 45.8 | 9.8 | 0.083 | 1.7 | 85 | 14.2 | 0.0094 | 0.160 | 0.230 | 本発明例3 |
| 7 | 45.7 | 9.7 | 0.086 | 1.7 | 91 | 15.0 | 0.0119 | 0.163 | 0.234 | 本発明例4 |
| 8 | 42.4 | 9.6 | 0.082 | 2.3 | 46 | 13.0 | 0.0019 | 0.148 | 0.228 | 本発明例5 |
| 9 | 47.9 | 9.5 | 0.086 | 1.5 | 50 | 14.2 | 0.0032 | 0.150 | 0.220 | 本発明例6 |
| 10 | 45.4 | 8.9 | 0.088 | 1.1 | 54 | 15.3 | 0.0070 | 0.132 | 0.218 | 本発明例7 |
| 11 | 47.9 | 10.4 | 0.088 | 0.8 | 82 | 15.4 | 0.0096 | 0.130 | 0.220 | 本発明例8 |
| 12 | 48.1 | 10.4 | 0.082 | 1.5 | 32 | 16.1 | 0.0120 | 0.129 | 0.221 | 本発明例9 |
| 13 | 48.3 | 9.8 | 0.080 | 1.5 | 72 | 23.7 | 0.4019 | 0.134 | 0.196 | 本発明例10 |
| 14 | 43.2 | 9.9 | 0.076 | 1.3 | 71 | 28.0 | 0.8021 | 0.132 | 0.199 | 本発明例11 |
| 15 | 49.9 | 14.1 | 0.085 | 0.3 | 59 | 31.8 | 1.2021 | 0.134 | 0.190 | 本発明例12 |
| 16 | 46.7 | 15.0 | 0.090 | 1.7 | 80 | 36.8 | 1.6021 | 0.133 | 0.186 | 本発明例13 |
| 17 | 50.9 | 9.9 | 0.091 | 1.2 | 43 | 41.8 | 2.0020 | 0.130 | 0.188 | 本発明例14 |
| 18 | 39.3 | 10.8 | 0.078 | 0.7 | 88 | 46.5 | 2.4018 | 0.133 | 0.185 | 本発明例15 |
| 19 | 43.6 | 10.7 | 0.092 | 1.2 | 42 | 51.8 | 3.6021 | 0.131 | 0.187 | 本発明例16 |
| 20 | 43.2 | 10.3 | 0.099 | 3.9 | 57 | 53.9 | 4.9021 | 0.137 | 0.185 | 本発明例17 |

[0045] As shown in Table 2, it is the coat in which a zeta/delta value and the rate of zeta phase area do not contain zeta phase on a front face low. and when surface oxide-film thickness and S content, and the surface rate of flat part area are in this invention within the limits (examples 7-17 of this invention) All of coefficient of friction of conditions 1 were very low values, when oxide-film thickness was still as thicker as 20nm or more (examples 10-17 of this invention), coefficient of friction of conditions 2 also became a low value, and it showed the still better sliding property. On the other hand, the example of a comparison (examples 1-3 of a comparison) for which surface oxide-film thickness separates from this invention range showed the value with any high coefficient of friction, and the sliding property fell.

[0046] On the other hand, although coefficient of friction of conditions 1 fell slightly when the rate of flat part area separated from this invention within the limits (examples 1-4 of this invention) even if surface oxide-film thickness was contained in this invention within the limits, coefficient of friction of conditions 2 did not fall at all, but there was no improvement effect of a sliding property. Moreover,

when S content in an oxide layer separated from this invention within the limits (examples 5 and 6 of this invention), although the improvement of sliding nature was found, as compared with the examples 7-17 of this invention, the improvement effect was small.

[0047]

[Effect of the Invention] The alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet of this invention is not caused into a plating layer at the residual existence of zeta phase, but the sliding friction at the time of press forming is small, and the press-forming nature which stabilized and was excellent is obtained.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-256406
(P2002-256406A)

(43) 公開日 平成14年9月11日 (2002.9.11)

(51) Int.Cl.⁷
C 2 3 C 2/06
2/26

識別記号

F I
C 2 3 C 2/06
2/26

キーワード* (参考)
4 K 0 2 7

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2001-61719(P2001-61719)

(22) 出願日 平成13年3月6日 (2001.3.6)

(71) 出願人 000004123

日本鋼管株式会社
東京都千代田区丸の内一丁目1番2号

(72) 発明者 平 章一郎

東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日
本鋼管株式会社内

(72) 発明者 杉本 芳春

東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日
本鋼管株式会社内

(74) 代理人 100116230

弁理士 中濱 泰光

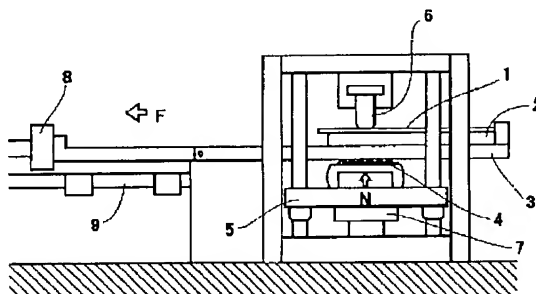
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 合金化溶融亜鉛めっき鋼板

(57) 【要約】

【課題】 プレス成形時の摺動性に優れた合金化溶融めっき鋼板を提供することを目的とする。

【解決手段】 めっき表面に平坦部を有し、その平坦部の表層にZnとSを含む酸化物層が形成され、その厚さが10nm以上であることを特徴とする合金化溶融亜鉛めっき鋼板。上記ZnとSを含む酸化物層中のSの含有量が、at%で0.005～10%の範囲にある。鉄-亜鉛合金めっき表面における前記平坦部の面積率が20～80%である。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 めっき表面に平坦部を有し、その平坦部の表層にZnとSを含む酸化物層が形成され、その厚さが10nm以上であることを特徴とする合金化溶融亜鉛めっき鋼板。

【請求項2】 上記ZnとSを含む酸化物層中のSの含有量が、at%で0.005～10%の範囲にあることを特徴とする請求項1に記載の合金化溶融亜鉛めっき鋼板。

【請求項3】 鉄-亜鉛合金めっき表面における前記平坦部の面積率が20～80%であることを特徴とする請求項1および請求項2に記載の合金化溶融亜鉛めっき鋼板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、プレス成形時における摺動性に優れた合金化溶融亜鉛めっき鋼板に関するものである。

【0002】

【従来の技術】合金化溶融亜鉛めっき鋼板は亜鉛めっき鋼板と比較して溶接性および塗装性に優れることから、自動車車体用途を中心に広範な分野で広く利用されている。そのような用途での合金化溶融亜鉛めっき鋼板は、プレス成形を施されて使用に供される。しかし、合金化溶融亜鉛めっき鋼板は、冷延鋼板に比べてプレス成形性が劣るという欠点を有する。これはプレス金型での合金化溶融めっき鋼板の摺動抵抗が冷延鋼板に比べて大きいことが原因である。すなわち、金型とビードでの摺動抵抗が大きい部分で合金化溶融亜鉛めっき鋼板がプレス金型に流入しにくくなり、鋼板の破断が起りやすい。

【0003】合金化溶融亜鉛めっき鋼板は、鋼板に亜鉛めっきを施した後、加熱処理を行い、鋼板中のFeとめっき層中のZnが拡散する合金化反応が生じることにより、Fe-Zn合金相を形成させたものである。このFe-Zn合金相は、通常、 Γ 相、 δ_1 相、 δ_2 相からなる皮膜であり、Fe濃度が低くなるに従い、すなわち、 Γ 相→ δ_1 相→ δ_2 相の順で、硬度ならびに融点が低下する傾向がある。このため、摺動性の観点からは、高硬度で、融点が高く凝着の起こりにくい高Fe濃度の皮膜が有効であり、プレス成形性を重視する合金化溶融亜鉛めっき鋼板は、皮膜中の平均Fe濃度を高めに製造されている。

【0004】しかしながら、高Fe濃度の皮膜では、めっき-鋼板界面に硬くて脆い Γ 相が形成されやすく加工時に、界面から剥離する現象、いわゆるパウダリングが生じ易い問題を有している。このため、特開平1-319661号公報に示されているように、摺動性と耐パウダリング性を両立するために、上層に硬質のFe-Zn合金を電気めっきなどの手法により第二層を付与する方法がとられている。

【0005】亜鉛系めっき鋼板使用時のプレス成形性を向上させる方法としては、この他に、高粘度の潤滑油を塗布する方法が広く用いられている。しかし、この方法

では、潤滑油の高粘性のために塗装工程で脱脂不良による塗装欠陥が発生したり、また、プレス時の油切れにより、プレス性能が不安定になる等の問題がある。従って、合金化溶融亜鉛めっき自身のプレス成形性が改善されることが強く要請されている。

【0006】上記の問題を解決する方法として、特開昭53-60332号公報および特開平2-190483号公報には、亜鉛系めっき鋼板の表面に電解処理、浸漬処理、塗布酸化処理、または加熱処理を施すことにより、ZnOを主体とする酸化物を形成させて溶接性、または加工性を向上させる技術を開示している。

【0007】特開平4-88196号公報は、亜鉛系めっき鋼板の表面に、リン酸ナトリウム5～60g/lを含みpH2～6の水溶液にめっき鋼板を浸漬するか、電解処理を行う、または、上記水溶液を塗布することにより、P酸化物を主体とした酸化物を形成して、プレス成形性及び化成処理性を向上させる技術を開示している。

【0008】特開平3-191093号公報は、亜鉛系めっき鋼板の表面に電解処理、浸漬処理、塗布処理、塗布酸化処理、または加熱処理により、Ni酸化物を生成させることにより、プレス成形性及び化成処理性を向上させる技術を開示している。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記の先行技術を合金化溶融亜鉛めっき鋼板に適用した場合、プレス成形性の改善効果を安定して得ることはできない。本発明者らは、その原因について詳細な検討を行った結果、合金化溶融めっき鋼板はAl酸化物が存在することにより表面の反応性が劣ること、及び表面の凹凸が大きいたことが原因であることを見出した。即ち、先行技術を合金化溶融めっき鋼板に適用した場合、表面の反応性が低いため、電解処理、浸漬処理、塗布酸化処理及び加熱処理等を行っても、所定の皮膜を表面に形成することは困難であり、反応性の低い部分、すなわち、Al酸化物量が多い部分では膜厚が薄くなってしまふ。また、表面の凹凸が大きいたため、プレス成型時にプレス金型と直接接触するのは表面の凸部となるが、凸部のうち膜厚の薄い部分と金型との接触部での摺動抵抗が大きくなり、プレス成形性の改善効果が十分には得られない。

【0010】本発明は上記の問題点を改善し、プレス成形時の摺動性に優れた合金化溶融めっき鋼板を提供することを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の課題を解決すべく、鋭意研究を重ねた結果、合金化溶融めっき鋼板表面に存在する平坦部表層の酸化物層厚さを制御することで、安定して優れたプレス成形性が得られることを知見した。

【0012】合金化溶融亜鉛めっき鋼板表面の上記平坦部は、周囲と比較すると凸部として存在する。プレス成

形時に実際にプレス金型と接触するのは、この平坦部が主体となるため、この平坦部における摺動抵抗を小さくすれば、プレス成形性を安定して改善することができる。この平坦部における摺動抵抗を小さくするには、めっき層と金型との凝着を防ぐのが有効であり、そのためには、めっき層の表面に、硬質かつ高融点の皮膜を形成することが有効である。この観点から検討を進めた結果、平坦部表層の酸化物層厚さを制御することが有効であることを見出した。

【0013】本発明は、以上の知見に基いてなされたものであり、第1発明は、めっき表面に平坦部を有し、その平坦部の表層にZnとSを含む酸化物層が形成され、その厚さが10nm以上であることを特徴とする合金化溶融亜鉛めっき鋼板を提供する。

【0014】第2発明は、第1発明において、上記ZnとSを含む酸化物層中のSの含有量が、at%で0.005~10%の範囲にあることを特徴とする合金化溶融亜鉛めっき鋼板を提供する。

【0015】第3発明は、第1発明および第2発明において、鉄-亜鉛合金めっき表面における前記平坦部の面積率が20~80%であることを特徴とする合金化溶融亜鉛めっき鋼板を提供する。

【0016】

【発明の実施の形態】合金化溶融亜鉛めっき鋼板の製造の際には、鋼板に溶融亜鉛めっきを施した後に、さらに加熱し合金化処理が施されるが、この合金化処理時の鋼板-めっき界面の反応性の差により、合金化溶融亜鉛めっき鋼板表面には凹凸が存在する。しかしながら、合金化処理後には、通常、材質確保のために調質圧延が施され、この調質圧延時のロールとの接触により、めっき表面は平滑化され凹凸が緩和される。従って、プレス成型時には、金型がめっき表面の凸部を押しつぶすのに必要な力が低下し、摺動特性を向上させることができる。

【0017】合金化溶融亜鉛めっき鋼板表面の平坦部は、プレス成形時に金型が直接接触する部分であるため、金型との凝着を防止する硬質かつ高融点の物質が存在することが、摺動性の向上には重要である。この点では、表層に δ 相を含まない δ_1 単相の皮膜とすると、摺動性の向上には効果的であるが、表層が完全に δ_1 相となるためには、皮膜中のFe濃度が高くなるよう合金化処理を施さなければならず、この結果、めっき-鋼板界面には、硬質で脆い Γ 相が厚く生成し、プレス成形の際にハウダリングを生じやすい問題がある。一方、ハウダリングを防止するために、 Γ 相が薄くなるような合金化処理を施すと、表層には δ 相が残存し、摺動性に劣る問題がある。

【0018】この観点から、本発明で用いる合金化溶融亜鉛めっき鋼板のめっき皮膜のFe濃度及びAl濃度については特に規定しないが、めっき層としては、主として δ_1 相からなり、更に δ 相を含んでいる構造が理想的であ

る。

【0019】一方、表層に酸化物層を存在させることは、 δ 相が残存する皮膜でも、酸化物層が金型との凝着を防止するため、摺動特性の向上に有効であるが、実際のプレス成形時には、表層の酸化物は摩耗し、削り取られるため、金型と被加工材の接触面積が大きい場合には、十分に厚い酸化膜の存在が必要である。この観点から、ZnとSを含む酸化物層は効果的である。この原因については明らかではないが、以下のように考えることができる。通常、亜鉛めっき鋼板表面にZn系酸化物層を生成する際には、酸化物の成長速度が遅く、ある所要の酸化膜厚さを得るのに長時間を有するなど処理コストが高い。これに対して、酸化皮膜中にSを含む場合には、このSがめっき表面において酸化物成長を促進する効果があり、短時間で厚い酸化物層を形成でき、最終的に、厚いZnとSを含む酸化物層がめっき表面に形成され、摺動性の向上に寄与するものと考えられる。すなわち、酸化皮膜中に存在するSが一種の触媒の働きをすることにより、厚い酸化皮膜をめっき表層に形成できるものと考えられる。

【0020】また、表面に δ 相を含まない皮膜は、 δ 相が残存する皮膜と比較すると厚い酸化膜を容易に付与することができる点で有利である。この原因については明らかではないが、 δ_1 相と比較すると δ 相は、合金相内のAlの固溶量が少ないため、合金化処理後の表層にAlの酸化物層が多く形成され、酸化処理前に表面を活性化することが困難であることが考えられる。

【0021】めっき表面の平坦部に、このようなZnとSを含む酸化物層を形成させるには、合金化処理後の合金化溶融亜鉛めっき鋼板に調質圧延を施した後に、硫酸イオンを含む酸性溶液に接触させることなどで得られるが、最終的にめっき表層にZnとSを含む酸化物層が形成されていればよく、その手法に制限はない。

【0022】合金化処理後のめっき表面には合金化処理時の加熱により酸化物層が形成されており、調質圧延などの方法により平坦化された際に、一部破壊されているものの、大部分が残存しているため、表面の反応性が十分ではないが、表層に残存した酸化膜を除去することにより、表面を活性化でき、その後の酸化処理で十分に厚い酸化物層をより短時間で付与することができるため、酸化処理の前に残存した酸化膜を除去することが有利である。

【0023】ここで、表層に δ 相が残存する皮膜であるか否かについてはX線回折あるいはめっき表面のSEM像を撮影した写真より判断することができる。すなわち、めっき表面のX線回折ピークの中から、 $d=1.900\text{ \AA}$ (δ 相)、および $d=1.990\text{ \AA}$ (δ_1 相)に対するピーク強度からそれぞれバックグラウンド値を引いたものの比率(δ/δ_1)が0.2以上であれば δ 相が残存する皮膜、0.2未満であれば δ 相が残存しない皮膜とみなすことができる。

10

20

30

40

50

まためっき表面のSEM像より形状が柱状晶であるものと相として、写真全体に対すると相の割合(面積率)が10%以上のものと相が残存する皮膜、10%未満のものと相が残存しない皮膜とみなすことができる。なお、調圧などによりつぶされた部分がめっき表面に存在する場合は、形状より判断することが困難であるため、このような部分はあらかじめ除外して面積率の計算を行うこととする。

【0024】めっき表層の平坦部における酸化物層の厚さを10nm以上とすることにより、良好な摺動性を示す合金化溶融亜鉛めっき鋼板が得られるが、酸化物層の厚さを20nm以上とするとより効果的である。これは、金型と被加工物の接触面積が大きくなるプレス成形加工において、表層の酸化物層が摩耗した場合でも残存し、摺動性の低下を招くことがないためである。また、ZnとSを含む酸化物層中のSの含有量は、at%で0.005~10%の範囲にあることが必要である。これは、Sの含有量が0.005%未満であると、Sの酸化物層成長のための触媒作用としての働きが十分でなく、結果的に酸化物層の生成に長時間を有し、酸化膜の厚さを厚くできないため、摺動性の改善効果が小さく、逆に、10%を超えると、十分に厚い酸化物層が形成されているものの、腐食が進行しやすく耐食性に劣るためである。一方、前記酸化物層の厚さの上限は特に設けないが、200nmを超えると表面の反応性が極端に低下し、化成処理皮膜を形成するのが困難になるため、200nm以下とするのが望ましい。

【0025】なお、平坦部表面の酸化物層の厚さは、Arイオンスパッタリングと組み合わせたオージェ電子分光(AES)により求めることができる。この方法においては、所定厚さまでスパッタした後、測定対象の各元素のスペクトル強度から相対感度因子補正により、その深さでの組成を求めることができる。酸化物または水酸化物に起因するOの含有率は、ある深さで最大値となった後(これが最表層の場合もある)、減少し、一定となる。Oの含有率が最大値より深い位置で、最大値と一定値との和の1/2となる深さを、酸化物の厚さとする。また、X線光電子分光法(XPS)を用いて同様の測定を行うことにより、深さ方向でのS濃度プロファイルを求め、酸化物層の厚さに相当する深さに対してS濃度が最大となる値を、酸化物層中のS含有量とする。

【0026】ここで、めっき表面における平坦部の面積率は、20~80%とするのが望ましい。20%未満では、平坦部を除く部分(凹部)での金型との接触面積が大きくなり、実際に金型に接触する面積のうち、酸化物厚さを確実に制御できる平坦部の面積率が小さくなるため、プレス成形性の改善効果が小さくなる。また、平坦部を除く部分は、プレス成型時にプレス油を保持する役割を持つ。従って、平坦部を除く部分の面積率が20%未満になると(平坦部の面積率が80%を超えると)プレス成形時に油切れを起こしやすくなり、プレス成形性の改善効果

が小さくなる。

【0027】なお、めっき表面の平坦部は、光学顕微鏡あるいは走査型電子顕微鏡等で表面を観察することで容易に識別可能である。めっき表面における平坦部の面積率は、上記顕微鏡写真を画像解析することにより求めることができる。

【0028】本発明に係る合金化溶融亜鉛めっき鋼板を製造するに關しては、めっき浴中にAlが添加されていることが必要であるが、Al以外の添加元素成分は特に限定されない。すなわち、Alの他に、Pb、Sb、Si、Sn、Mg、Mn、Ni、Ti、Li、Cuなどが含有または添加されていても、本発明の効果が損なわれるものではない。

【0029】また、酸化処理などに使用する処理液中に不純物が含まれることにより、P、N、B、Cl、Na、Mn、Ca、Mg、Ba、Sr、Siなどが酸化物層中に取り込まれても、本発明の効果が損なわれるものではない。

【0030】

【実施例】次に、本発明を実施例により更に詳細に説明する。

(実施例1)板厚0.8mmの冷延鋼板上に、常法の合金化溶融亜鉛めっき皮膜を形成し、さらに調質圧延を行った。この際に、合金化条件を変更することで表層のと相比率を変化させ、調質圧延の圧下荷重を変化させることで、表面における平坦部面積率を変化させた。引き続き、50℃、pH2.0の硫酸酸性溶液に浸漬し、水洗することにより、平坦部の表層にZn、Sを含む酸化物層を形成させる処理を行った。また上記処理前にはpH12の水酸化ナトリウム水溶液に浸漬し、合金化処理時の加熱により生成した酸化物層を除去した。

【0031】次いで、上記方法で作製した供試材について、めっき皮膜中のFe含有率、 α/δ 値、と相面積率、平坦部面積率、酸化物層の厚さ、酸化物層中のS含有量の測定及びプレス成形性試験を行った。平坦部の酸化物層厚さ及び酸化物層中のS含有量の測定、プレス成形性試験は次のようにして行った。

【0032】(1)酸化物層の厚さ及びS含有率測定
オージェ電子分光(AES)により平坦部の各元素の含有率(at%)を測定し、引き続いて所定の深さまでArスパッタリングした後、AESによりめっき皮膜中の各元素の含有率の測定を行い、これを繰り返すことにより、深さ方向の各元素の組成分布を測定した。酸化物、水酸化物に起因するOの含有率はある深さで最大となった後、減少し一定となる。Oの含有率が、最大値より深い位置で、最大値と一定値との和の1/2となる深さを、酸化物の厚さとした。なお、予備処理として30秒のArスパッタリングを行って、供試材表面のコンタミネーションレイヤーを除去した。

【0033】また、X線光電子分光法(XPS)を用いて同様の測定を行うことにより、深さ方向でのS濃度プロファイルを求め、酸化物層の厚さに相当する深さに対して

S濃度が最大となる値を、酸化物層中のS含有量とした。

【0034】(2)プレス成形性評価試験(摩擦係数測定試験)

プレス成形性を評価するために、各供試材の摩擦係数を以下のようにして測定した。

【0035】図1は、摩擦係数測定装置を示す概略正面図である。同図に示すように、供試材から採取した摩擦係数測定用試料1が試料台2に固定され、試料台2は、水平移動可能なスライドテーブル3の上面に固定されている。スライドテーブル3の下面には、これに接したローラ4を有する上下動可能なスライドテーブル支持台5が設けられ、これを押上げることにより、ビード6による摩擦係数測定用試料1への押付け荷重Nを測定するための第1ロードセル7が、スライドテーブル支持台5に取付けられている。上記押付け力を作用させた状態でスライドテーブル3を水平方向へ移動させるための摺動抵抗力Fを測定するための第2ロードセル8が、スライドテーブル3の一方の端部に取付けられている。なお、潤滑油として、日本パーカライジング社製ノックスラスト550HNを試料1の表面に塗布して試験を行った。

【0036】図2、3は使用したビードの形状・寸法を示す概略斜視図である。ビード6の下面が試料1の表面に押し付けられた状態で摺動する。図2に示すビード6の形状は幅10mm、試料の摺動方向長さ12mm、摺動方向両端の下部は曲率4.5mmRの曲面で構成され、試料が押し付けられるビード下面は幅10mm、摺動方向長さ3mmの平面を有する。図3に示すビード6の形状は幅10mm、試料の摺動方向長さ69mm、摺動方向両端の下部は曲率4.5mmRの曲面で構成され、試料が押し付けられるビード下面は幅10mm、摺動方向長さ60mmの平面を有する。摩擦係数測定試験は下に示す2条件で行った。

(条件1) 図2に示すビードを用い、押し付け荷重N: 400kgf、試料の引き抜き速度(スライドテーブル3の水平移動速度): 100cm/minとした。

(条件2) 図3に示すビードを用い、押し付け荷重N: 400kgf、試料の引き抜き速度(スライドテーブル3の水平移動速度): 20cm/minとした。供試材とビードとの間の摩擦係数 μ は、式: $\mu=F/N$ で算出した。

【0037】試験結果を表1に示す。

【0038】

【表1】

| 試料 No. | めっき層厚 (μm^2) | めっき層中 Fe濃度(mass%) | δ/δ | 面積率 (%) | 平坦部の 面積率(%) | 平坦部の 酸化膜厚(nm) | 酸化物層 S含有量(at%) | 摩擦係数 | | 備考 |
|-----------|------------------------------|----------------------|-----------------|------------|----------------|------------------|-------------------|-------|-------|--------|
| | | | | | | | | 条件1 | 条件2 | |
| 1 | 59.1 | 8.5 | 0.271 | 23.1 | 65 | 8.5 | 0.009 | 0.187 | 0.254 | 比較例1 |
| 2 | 54.4 | 8.7 | 0.272 | 16.1 | 29 | 9.3 | 0.046 | 0.177 | 0.232 | 比較例2 |
| 3 | 57.5 | 9.5 | 0.212 | 25.2 | 14 | 12.8 | 0.031 | 0.171 | 0.263 | 比較例3 |
| 4 | 57.3 | 9.7 | 0.286 | 17.7 | 9 | 14.5 | 0.015 | 0.161 | 0.232 | 本発明例1 |
| 5 | 57.0 | 9.4 | 0.297 | 10.9 | 85 | 14.3 | 0.022 | 0.158 | 0.241 | 本発明例2 |
| 6 | 63.3 | 9.5 | 0.258 | 10.8 | 12.5 | 15.1 | 0.011 | 0.160 | 0.235 | 本発明例3 |
| 7 | 57.8 | 9.0 | 0.360 | 12.5 | 66 | 16.3 | 0.001 | 0.163 | 0.241 | 本発明例4 |
| 8 | 59.5 | 9.0 | 0.493 | 16.2 | 31 | 14.3 | 0.003 | 0.148 | 0.221 | 本発明例5 |
| 9 | 60.5 | 9.4 | 0.234 | 17.1 | 83 | 15.1 | 0.018 | 0.151 | 0.220 | 本発明例6 |
| 10 | 61.7 | 9.5 | 0.487 | 17.2 | 42 | 18.3 | 0.016 | 0.134 | 0.228 | 本発明例7 |
| 11 | 64.8 | 9.1 | 0.300 | 11.2 | 57 | 17.9 | 0.034 | 0.137 | 0.224 | 本発明例8 |
| 12 | 61.8 | 9.5 | 0.208 | 18.8 | 70 | 22.8 | 0.067 | 0.135 | 0.221 | 本発明例9 |
| 13 | 59.1 | 8.5 | 0.262 | 19.7 | 45 | 27.3 | 0.081 | 0.126 | 0.189 | 本発明例10 |
| 14 | 64.4 | 8.7 | 0.208 | 26.0 | 82 | 36.0 | 0.145 | 0.124 | 0.168 | 本発明例11 |
| 15 | 63.5 | 9.1 | 0.225 | 39.3 | 41 | 31.8 | 0.103 | 0.125 | 0.193 | 本発明例12 |
| 16 | 60.0 | 9.5 | 0.265 | 38.7 | 60 | 47.6 | 1.063 | 0.122 | 0.192 | 本発明例13 |
| 17 | 46.7 | 9.5 | 0.331 | 38.7 | 48 | 52.1 | 3.624 | 0.122 | 0.176 | 本発明例14 |
| 18 | 49.0 | 8.8 | 0.261 | 20.0 | 42 | 53.8 | 5.621 | 0.126 | 0.168 | 本発明例15 |
| 19 | 47.7 | 8.0 | 0.352 | 10.8 | 42 | 53.8 | 5.621 | 0.125 | 0.166 | 本発明例16 |
| 20 | 54.9 | 8.0 | 0.352 | 10.8 | 42 | 53.8 | 5.621 | 0.125 | 0.166 | 本発明例17 |

【0039】表1に示すように、表層の酸化膜厚およびS含有量、表層の平坦部面積率が本発明範囲内にある場合(本発明例7~17)には、 δ/δ 値、 δ 相面積率が高く、明らかに表層にと相が残存する皮膜でも、条件1の摩擦係数はすべて非常に低い値であり、さらに、酸化膜厚が20nm以上と厚い場合(本発明例10~17)には、条件2の摩擦係数も低い値となり、さらに良好な摺動特性を示した。これに対して、表層の酸化膜厚が本発明範囲をはずれる比較例(比較例1~3)は、いずれの摩擦係数も高い値を示し、摺動特性は低下した。

【0040】一方、表層の酸化膜厚が本発明範囲内に含まれていても、平坦部面積率が本発明範囲内をはずれる場合(本発明例1~4)は、条件1の摩擦係数がわずかに低下したが、条件2の摩擦係数はまったく低下せず、摺動特性の改善効果はなかった。また、酸化物層中のS含

有量が本発明範囲内をはずれる場合(本発明例5、6)は、摺動性の改善は見られるものの本発明例7~17と比較すると改善効果は小さかった。

【0041】(実施例2)板厚0.8mmの冷延鋼板上に、常法の合金化溶融亜鉛めっき皮膜を形成し、更に調質圧延を行った。この際に、合金化条件を変更することで、表面に δ 相が存在しない皮膜を形成し、調質圧延の圧下荷重を変化させることで、表面における平坦部面積率を変化させた。引き続き、50℃、pH2.0の硫酸酸性溶液に浸漬し、水洗することにより、平坦部の表層にZn、Sを含む酸化物層を形成させる処理を行った。また上記処理前にはpH12の水酸化ナトリウム水溶液に浸漬し、合金化処理時の加熱により生成した酸化物層を除去した。

【0042】次いで、上記方法で作製した供試材について、実施例1と同様に、めっき皮膜中のFe含有率、 δ/δ 値、 δ 相面積率、平坦部面積率、酸化物層の厚さ、酸化物層中のS含有量の測定及びプレス成形性試験を行った。

【0043】試験結果を表2に示す。

【0044】

【表2】

| 試験材 No. | めっき付着量 (g/m^2) | めっき層中 Fe濃度(mass%) | δ/δ | δ 相面積率 (%) | 平坦部の 面積率(%) | 平坦部 酸化膜厚(nm) | 酸化物層 S含有量(at%) | 摩擦係数 | | 備考 |
|------------|-----------------------|----------------------|-----------------|----------------------|----------------|-----------------|-------------------|-------|-------|--------|
| | | | | | | | | 条件1 | 条件2 | |
| 1 | 47.6 | 9.2 | 0.121 | 1.1 | 面積率なし | 7.7 | 0.0089 | 0.183 | 0.247 | 比較例1 |
| 2 | 47.3 | 8.6 | 0.084 | 3.2 | 54 | 9.5 | 0.0122 | 0.180 | 0.242 | 比較例2 |
| 3 | 47.3 | 9.4 | 0.114 | 2.7 | 40 | 12.1 | 0.0096 | 0.177 | 0.230 | 比較例3 |
| 4 | 44.7 | 9.2 | 0.154 | 1.5 | 14 | 13.7 | 0.0071 | 0.156 | 0.235 | 本発明例1 |
| 5 | 44.9 | 10.0 | 0.088 | 3.2 | 9 | 14.2 | 0.0094 | 0.159 | 0.235 | 本発明例2 |
| 6 | 45.8 | 9.8 | 0.063 | 1.7 | 85 | 15.0 | 0.0019 | 0.160 | 0.230 | 本発明例3 |
| 7 | 45.7 | 9.7 | 0.086 | 1.7 | 91 | 13.0 | 0.0019 | 0.163 | 0.234 | 本発明例4 |
| 8 | 42.4 | 9.6 | 0.082 | 2.3 | 46 | 14.2 | 0.0019 | 0.148 | 0.228 | 本発明例5 |
| 9 | 47.9 | 9.5 | 0.086 | 1.5 | 50 | 15.3 | 0.0032 | 0.150 | 0.220 | 本発明例6 |
| 10 | 45.4 | 8.9 | 0.080 | 1.1 | 54 | 15.3 | 0.0070 | 0.132 | 0.218 | 本発明例7 |
| 11 | 47.9 | 10.4 | 0.088 | 0.8 | 62 | 15.4 | 0.0096 | 0.130 | 0.220 | 本発明例8 |
| 12 | 48.1 | 10.4 | 0.062 | 1.5 | 32 | 15.1 | 0.0120 | 0.129 | 0.221 | 本発明例9 |
| 13 | 48.3 | 9.8 | 0.080 | 1.5 | 72 | 23.7 | 0.4019 | 0.134 | 0.198 | 本発明例10 |
| 14 | 43.2 | 9.9 | 0.076 | 1.3 | 71 | 28.0 | 0.8021 | 0.132 | 0.199 | 本発明例11 |
| 15 | 43.9 | 14.1 | 0.085 | 0.3 | 59 | 31.6 | 1.2021 | 0.134 | 0.190 | 本発明例12 |
| 16 | 48.7 | 15.0 | 0.090 | 1.7 | 80 | 36.8 | 1.6021 | 0.133 | 0.185 | 本発明例13 |
| 17 | 50.9 | 9.9 | 0.091 | 1.2 | 43 | 41.8 | 2.0020 | 0.130 | 0.198 | 本発明例14 |
| 18 | 39.3 | 10.8 | 0.078 | 0.7 | 88 | 46.5 | 2.4018 | 0.131 | 0.185 | 本発明例15 |
| 19 | 43.6 | 10.7 | 0.092 | 1.2 | 42 | 51.8 | 3.6021 | 0.131 | 0.187 | 本発明例16 |
| 20 | 43.2 | 10.3 | 0.099 | 3.9 | 57 | 53.9 | 4.9021 | 0.137 | 0.185 | 本発明例17 |

【0045】表2に示すように、 δ/δ 値、 δ 相面積率が低く表面に δ 相を含まない皮膜であり、かつ表層の酸化膜厚およびS含有量、表層の平坦部面積率が本発明範囲内にある場合(本発明例7~17)には、条件1の摩擦係数はすべて非常に低い値であり、さらに、酸化膜厚が20nm以上と厚い場合(本発明例10~17)には、条件2の摩擦係数も低い値となり、さらに良好な摺動特性を示した。これに対して、表層の酸化膜厚が本発明範囲をはずれる比較例(比較例1~3)は、いずれの摩擦係数も高い値を示し、摺動特性は低下した。

【0046】一方、表層の酸化膜厚が本発明範囲内に含まれていても、平坦部面積率が本発明範囲内をはずれる場合(本発明例1~4)は、条件1の摩擦係数がわずかに低下したが、条件2の摩擦係数はまったく低下せず、摺動特性の改善効果はなかった。また、酸化物層中のS含

有量が本発明範囲内をはずれる場合(本発明例5、6)は、摺動性の改善は見られるものの本発明例7～17と比較すると改善効果は小さかった。

【0047】

【発明の効果】本発明の合金化溶融亜鉛めっき鋼板は、めっき層中に δ 相の残存有無によらず、プレス成形時の摺動抵抗が小さく、安定して優れたプレス成形性が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】摩擦係数測定装置を示す概略正面図。

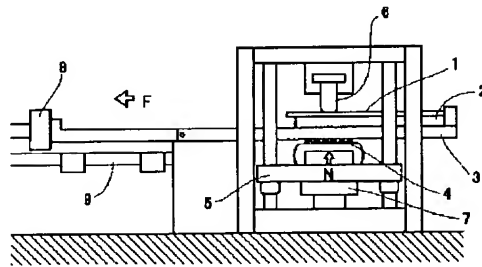
【図2】図1中のビード形状・寸法を示す概略斜視図。

【図3】図1中のビード形状・寸法を示す概略斜視図。

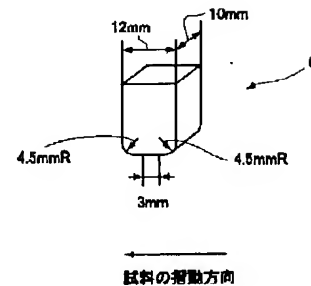
【符号の説明】

- 1 摩擦係数測定用試料
- 2 試料台
- 3 スライドテーブル
- 4 ローラ
- 5 スライドテーブル支持台
- 6 ビード
- 7 第1ロードセル
- 8 第2ロードセル
- 9 レール
- 10 N 押付荷重
- F 摺動抵抗
- P 引張荷重

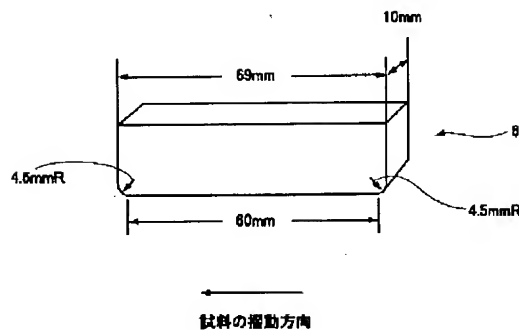
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 稲垣 淳一
東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日
本鋼管株式会社内
(72)発明者 山下 正明
東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日
本鋼管株式会社内

(72)発明者 名越 正泰
東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日
本鋼管株式会社内
(72)発明者 佐藤 馨
東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日
本鋼管株式会社内

Fターム(参考) 4K027 AA05 AA22 AB02 AB28 AB36
AB42 AC87